

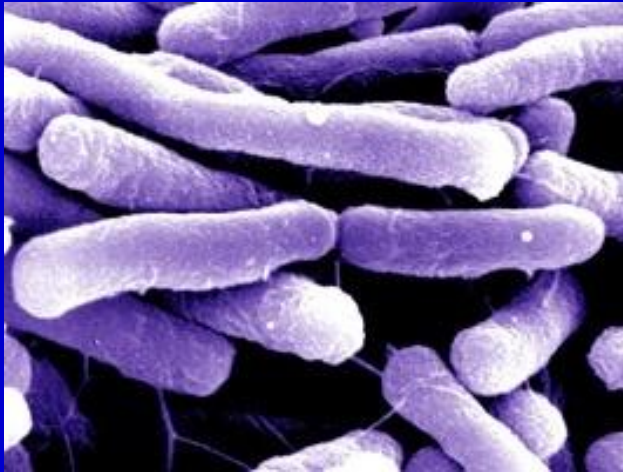
PROGRAM

1. Wody kontynentalne i obieg wody
2. Charakterystyka rzek i jezior
3. Kontynentalne zasoby wodne i ich użycie
4. Podstawy oceny jakości wód
5. Antropogeniczne zmiany fizyczne w zlewni, rzekach i jeziorach
6. Związki biogenne w wodach powierzchniowych i eutrofizacja
7. Metale i chemikalia w wodach powierzchniowych

Woda jest symbolem



- Główne zanieczyszczenia w rzekach i jeziorach



Escherichia coli

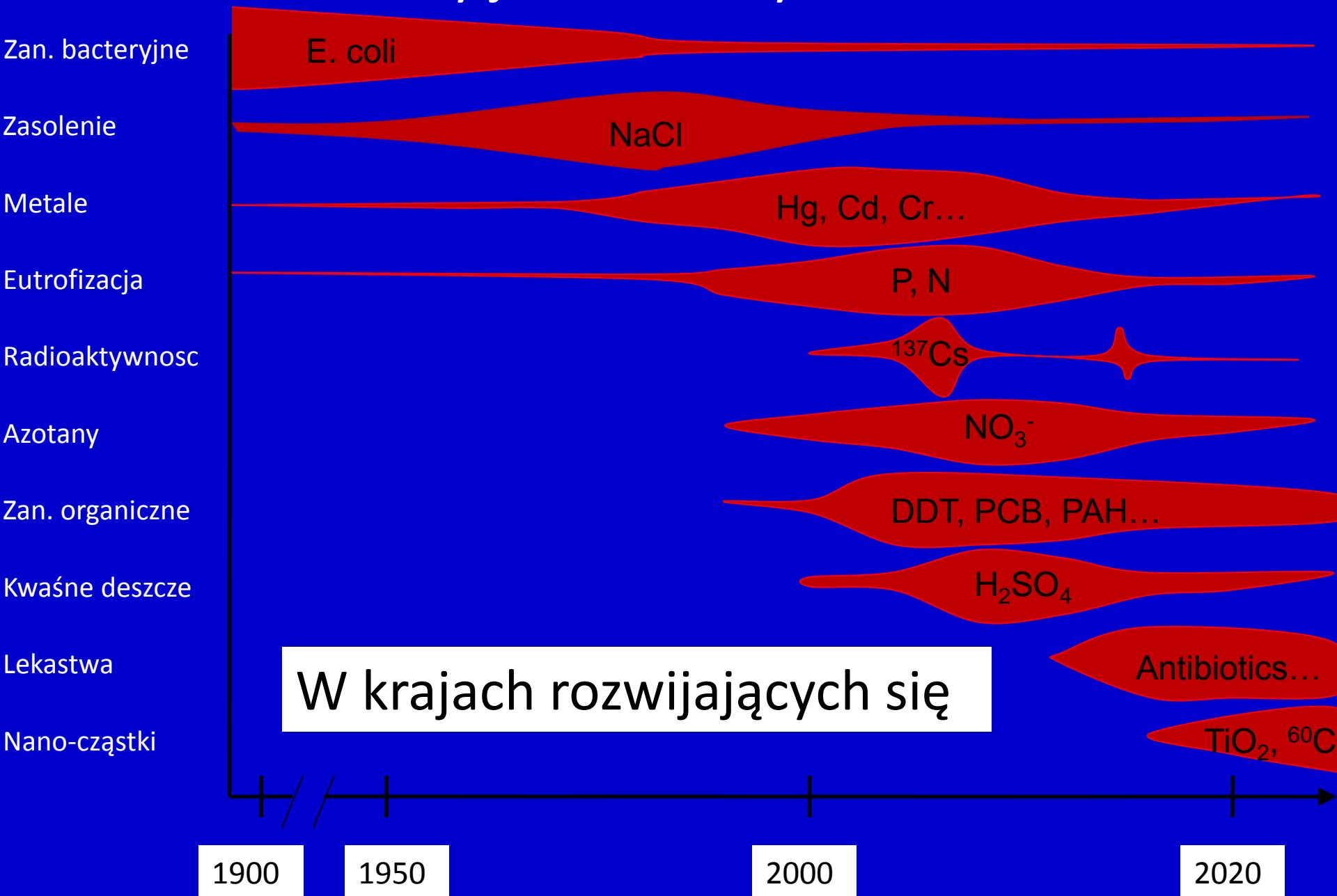


Forum Romanum

7. Metale i zanieczyszczenia organiczne w wodach powierzchniowych

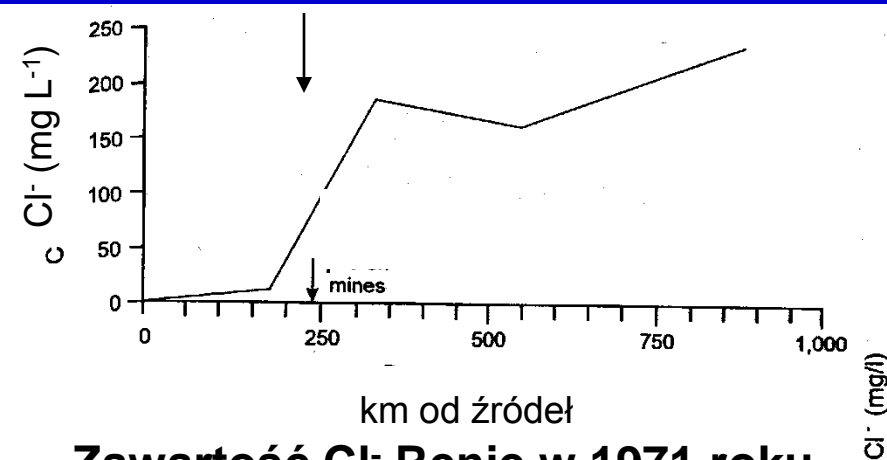
- Główne zanieczyszczenia w rzekach i jeziorach
- Sole
- Zakwaszenie
- Metale
- Trwałe zanieczyszczenia organiczne (Persistent organic pollutants – POPs)
- Metody monitoringu i oceny jakości
- Przykłady i ćwiczenie

Problemy jakości wody

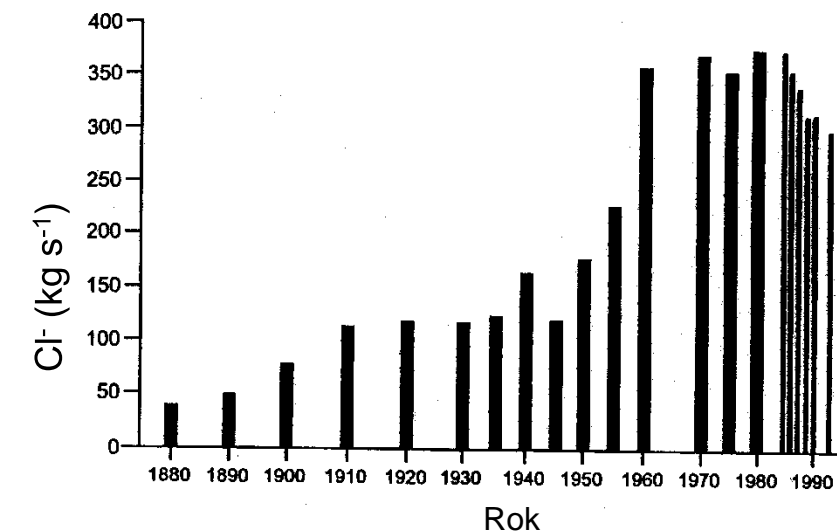


Eksploracja soli
Potasowych w Alzacji

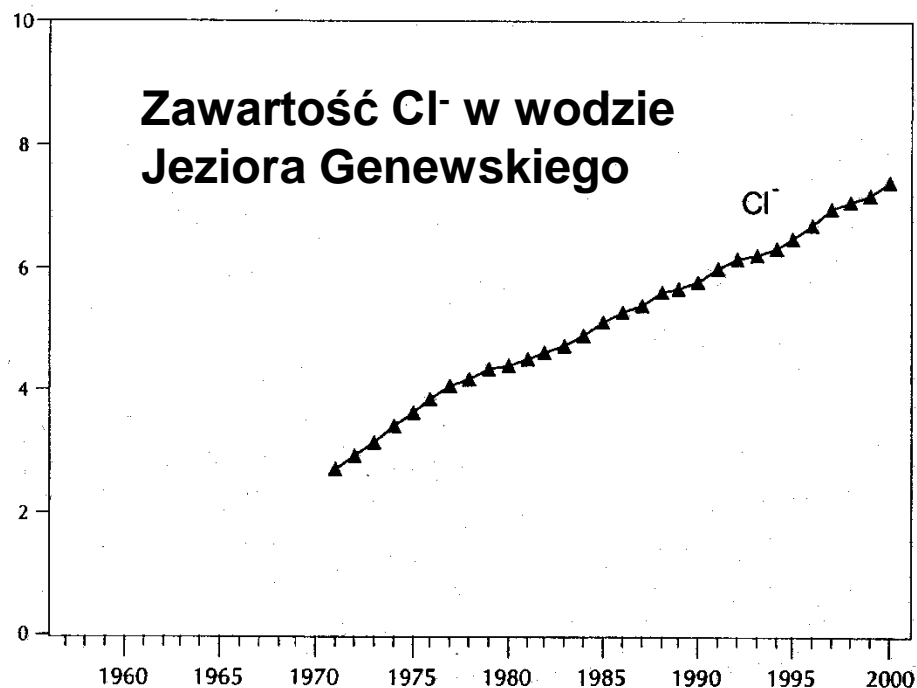
Zasolenie



Zawartość Cl^- Renie w 1971 roku



Ładunek chloru w Renie przy ujściu



Mniej wody = wyższe stężenia zanieczyszczeń

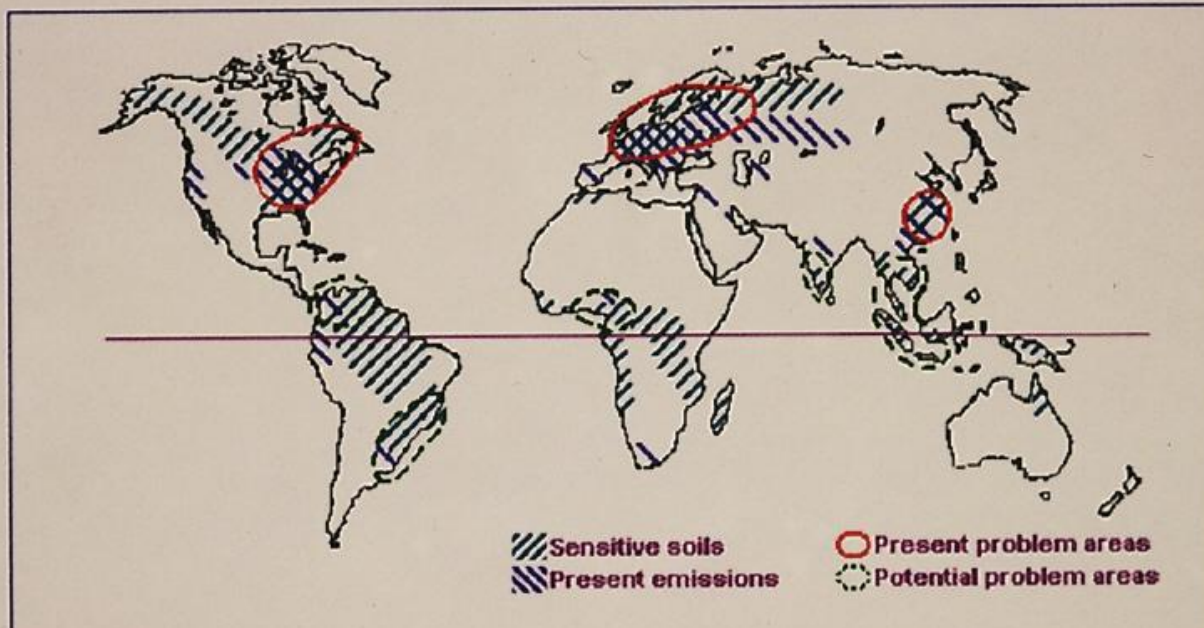
Trzy miliony ludzi umiera każdego roku na choroby związane z brakiem pitnej wody dobrej jakości; większość z nich to dzieci (Geo-4 report UN, 2007)



water, sanitation, hygiene
(WSH – diseases)

- Zakaźna biegunka
w tym cholera;
- Jaglica;
- Pasożyty jelitowe
(infekcje)

Kwaśne deszcze



Normalnie odczyn pH wody 6.5-8.5 ,zależnie od ilości H_2CO_3 i kwasów organicznych

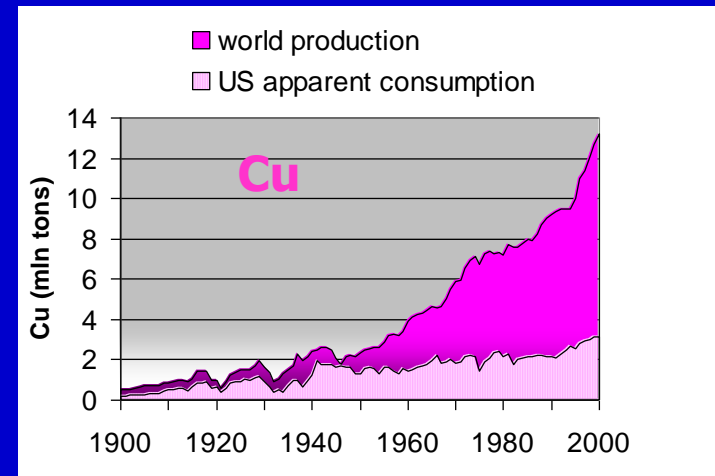
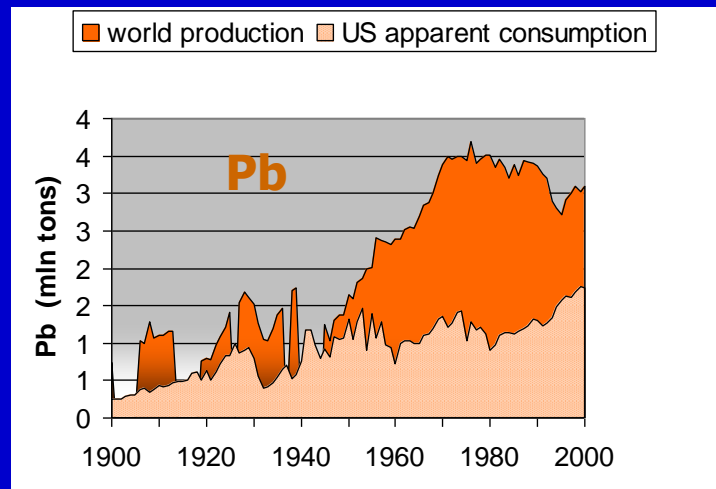
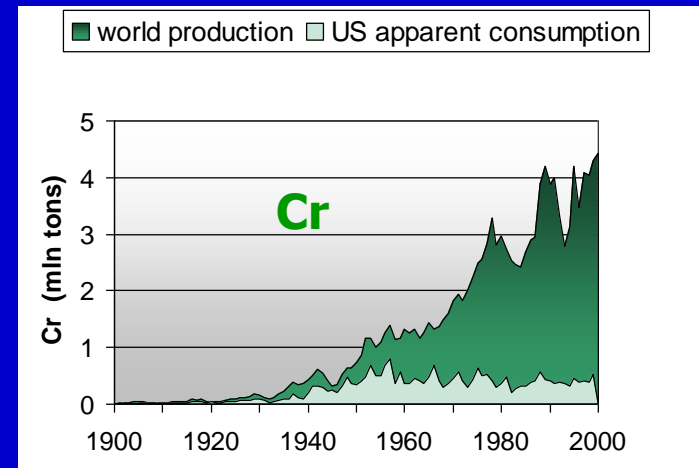
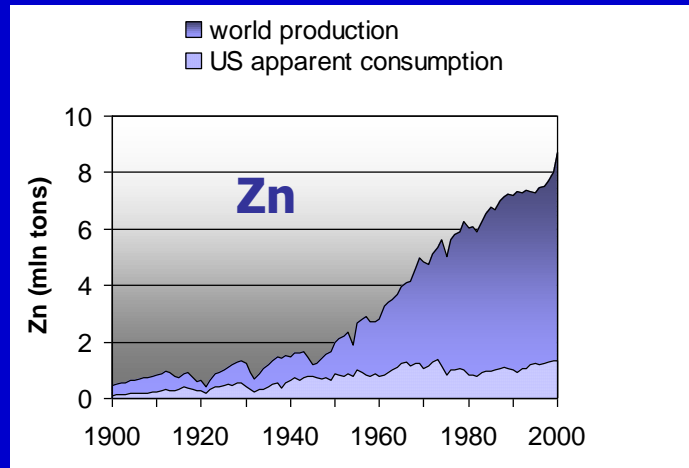
Problem: kwaśny deszcz (HNO_3 , H_2SO_4) i zakwaszenie z kopalń (H_2SO_4). Odczyn pH 4 - 5,5

Trzy główne regiony gdzie zakwaszenie wód jest dobrze udokumentowane : PW USA i Kanada, PZ Europa, W Chiny

Konsekwencje: uwalnianie toksycznych metali z zawiesiny i osadu, wysoka zawartość Al – metalu toksycznego dla ryb

Metale

Produkcja światowa



Metale : pochodzenie

Naturalne : Hydroliza minerałów w skałach i glebach – daje stężenie w wodach od ng L^{-1} do $\mu\text{g L}^{-1}$

Antropogeniczne : stężenie $\mu\text{g L}^{-1}$ - mg L^{-1}

- ścieki przemysłowe (np. Hg z przemysłu związków alkaliczno- chlorowych)
- odpady górniczo-hutnicze (Zn, Pb, Cd, As, Cu.....)
- wymywanie z aglomeracji miejskich (np. Pb)
- erozja z gleby (np. Cu)
- opad atmosferyczny (np. Hg)
- wymywanie ze składowisk odpadów

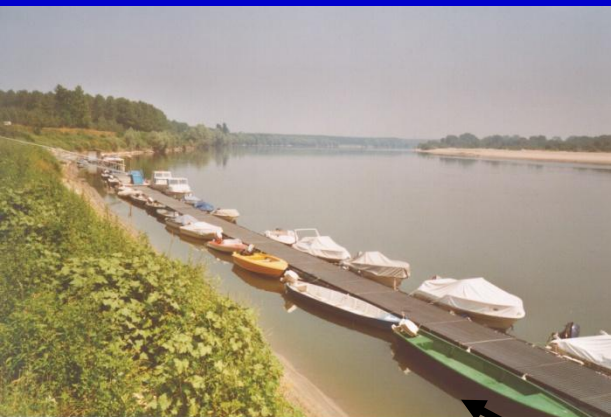
Źródła punktowe i obszarowe

<i>Typ</i>	<i>Źródła i procesy</i>	<i>Czynniki antropiczne</i>
Rozproszone (obszarowe)	Skąły , gleby, erozja fizyczna i chemiczna	Rolnictwo (erozja, nawozy), kwaśny deszcz
	Atmosfera - pyły niesione wiatrem, wulkany, metale lotne	Emisje przemysłowe (energetyka, cementownie-metalurgia). transport
Punktowe	Złóża mineralne	Kopalnie hałdy
		Ścieki przemysłowe (metalurgia, chemia)
		Ścieki miejskie
		Składowiska odpadów

- Metale

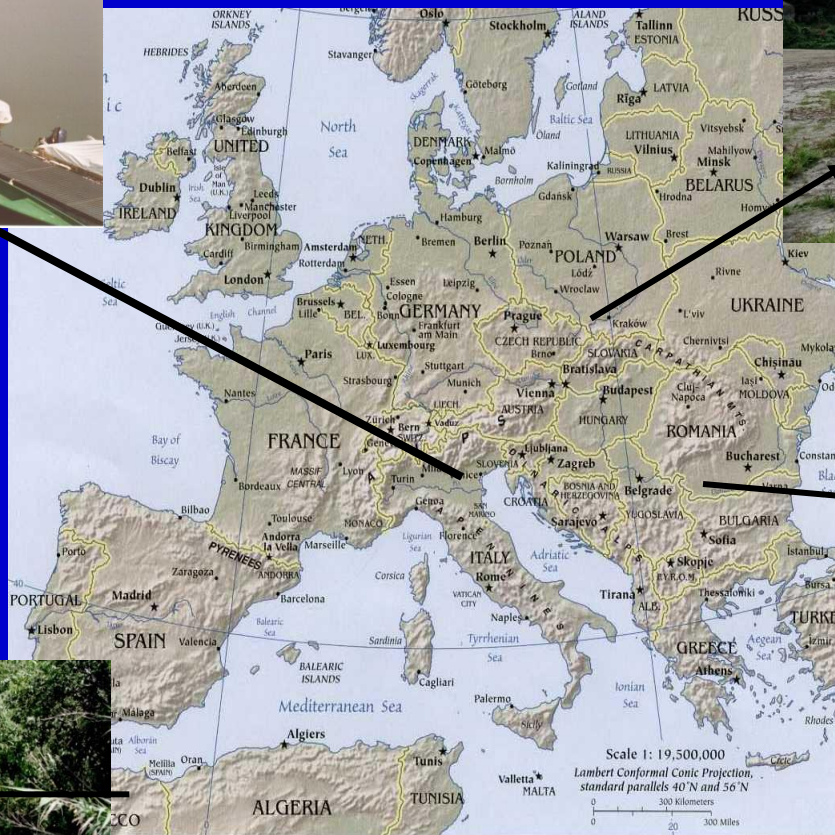
Wisła (Polska)

Metale w rzekach zanieczyszczonych



Po (Włochy)

Fez (Moroko)



Govora (Rumunia)

Metale : Stężenia w zanieczyszczonych rzekach

Woda filtrowana (1,2 µm)

	Fez ¹	Wisła ²	Wisła ³	Lambro ⁴	Naturalne tło ⁵
	µg L ⁻¹				
As	1.2	n.d	1.7	3.6	1.0
Cd	0.01	0.51	0.14	0.03	0.01
Cr	75	2.44	1.5	0.98	0.5
Cu	40	90	20.4	3.4	0.5
Pb	1.5	0.29	0.29	0.61	0.05
Ni	10	n.d	3.7	6.8	0.3
Zn	130	129	65.2	15.3	0.5 - 4

1 -May 2002 at confluence with the Sebou River - Morocco (Koukal et al 2004)

2- November 1998 at Bobrek (Gueguen and Dominik 2004)

3 - June 2003 at Bobrek (Vignati 2004)

4 - July 2001at the confluence with the Po River (Vignati 2005)

5 - in non-contaminated rivers (Förstner 1999) n.d. – not determined

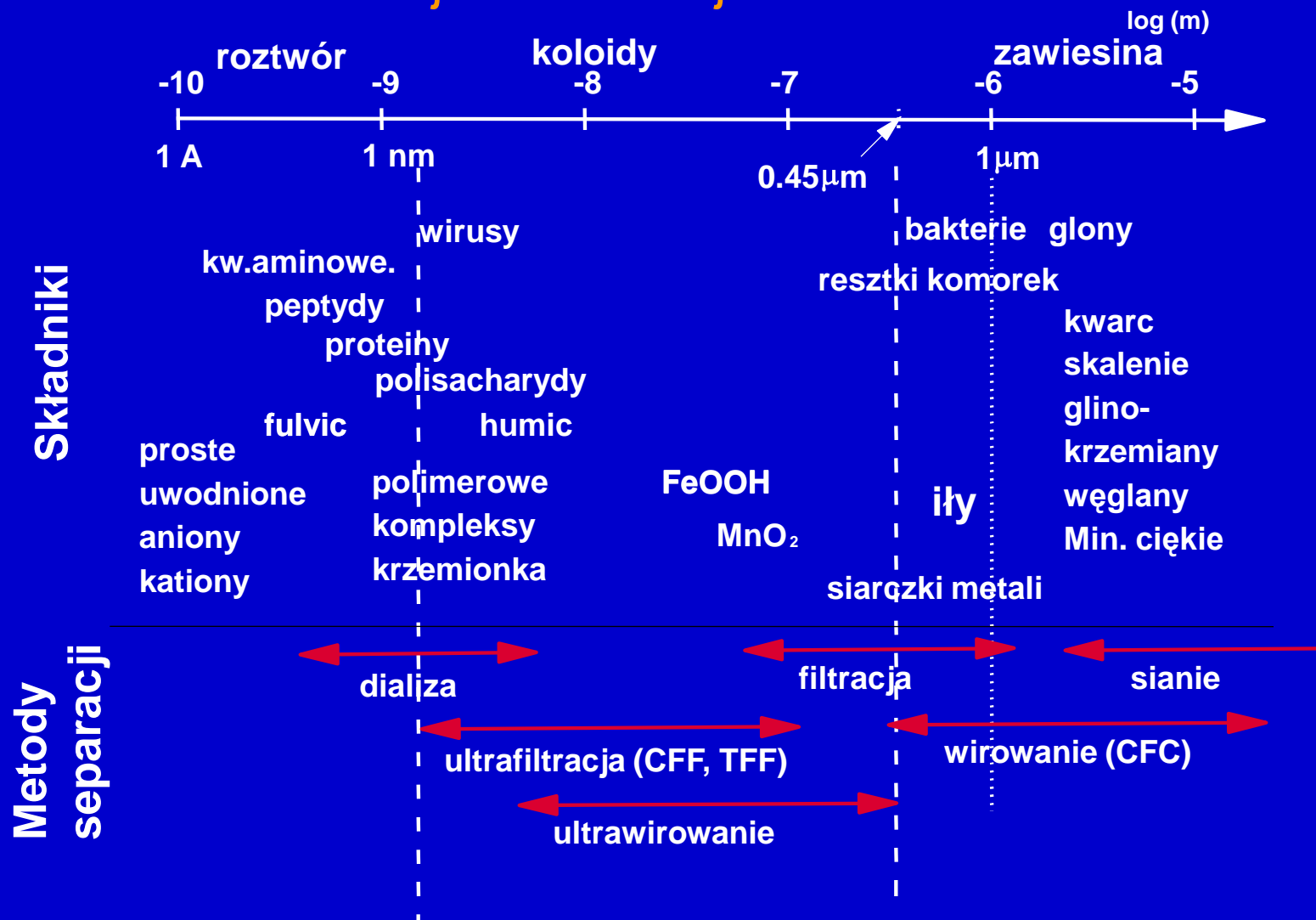
Formy of metali w wodzie

Definicja operacyjna: rozpuszczony (w roztworze) = przechodzi przez filtr $0.45\ \mu\text{m}$,
w fazie stałej (w zawieszynie) = zatrzymany przez filtr $0.45\ \mu\text{m}$

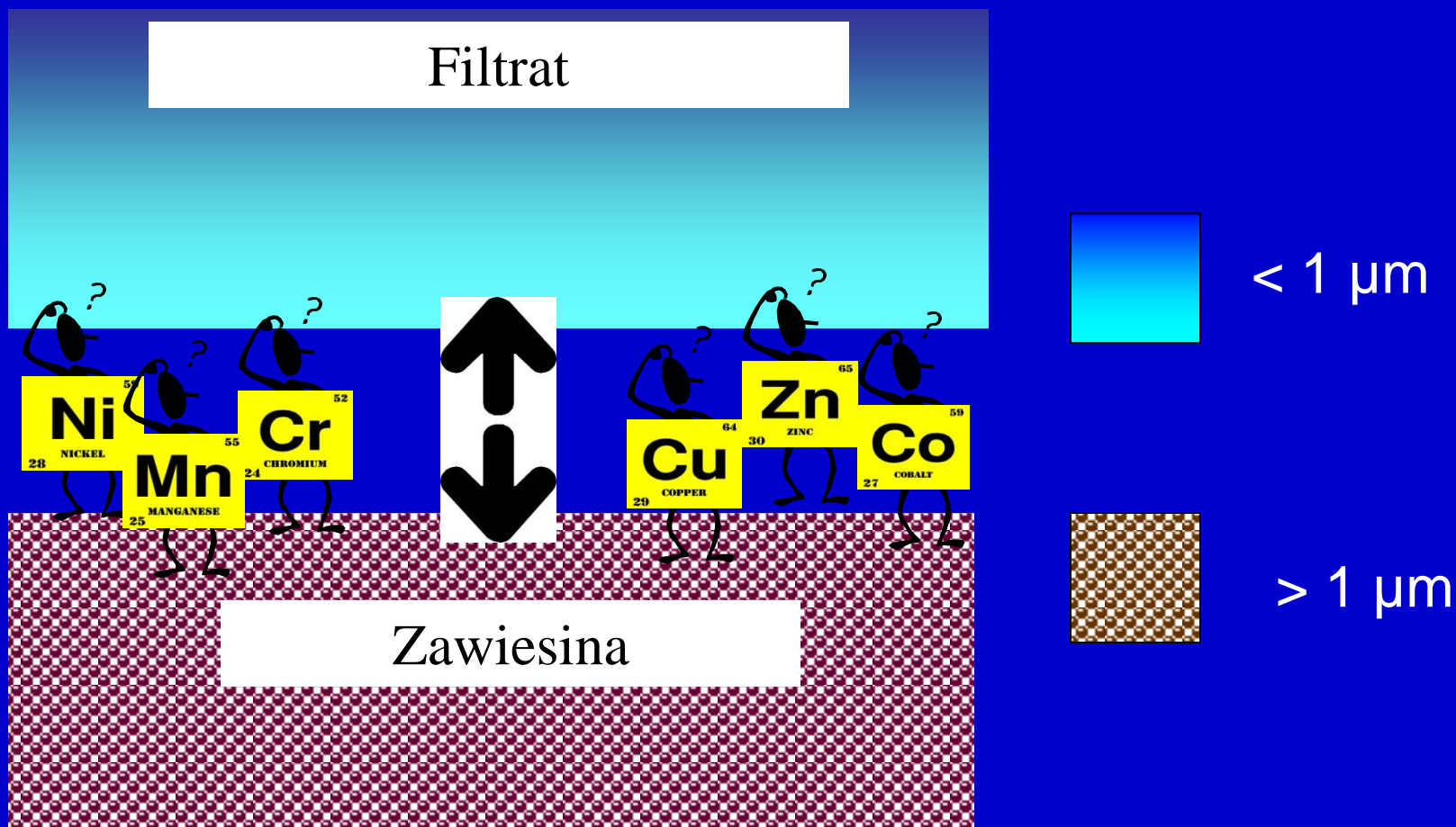
ale... ” w roztworze”:

- Roztwór rzeczywisty (“truly dissolved”) : M^+ , M-kompleksy (np. CdCl^- , $\text{Cr}(\text{OH})^{+2}$), M-organiczny, $\text{\AA} - 1\ \text{nm}$
- Roztwór koloidalny: kompleksy metal-koloid, koloidy $1\ \text{nm} - 1\ \mu\text{m}$
- W zawieszynie = związany z cząstkami (particles), $> 1\ \mu\text{m}$

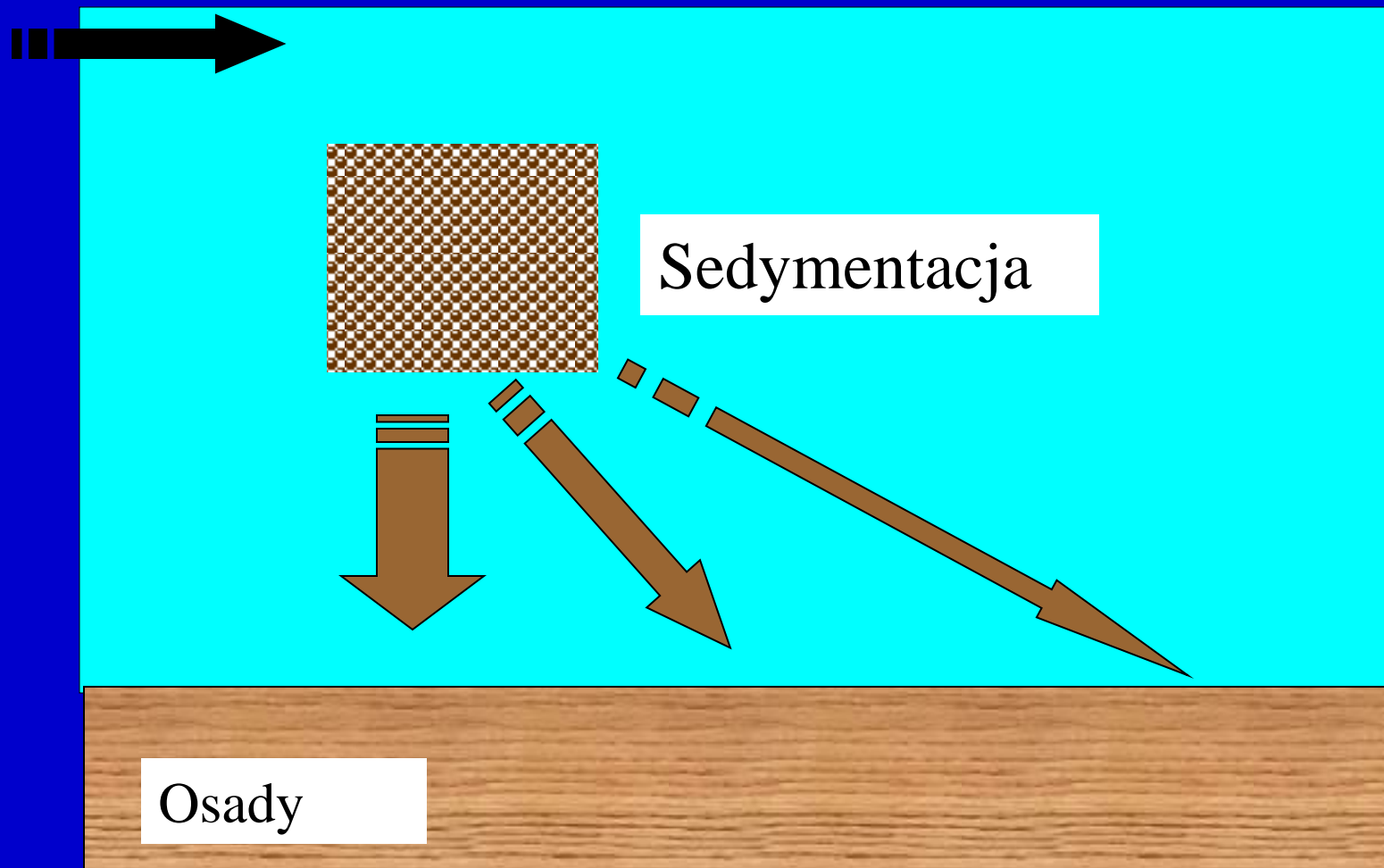
Rozmiary związków i składników w roztworze rzeczywistym, frakcji koloidalnej i w zawieszynie



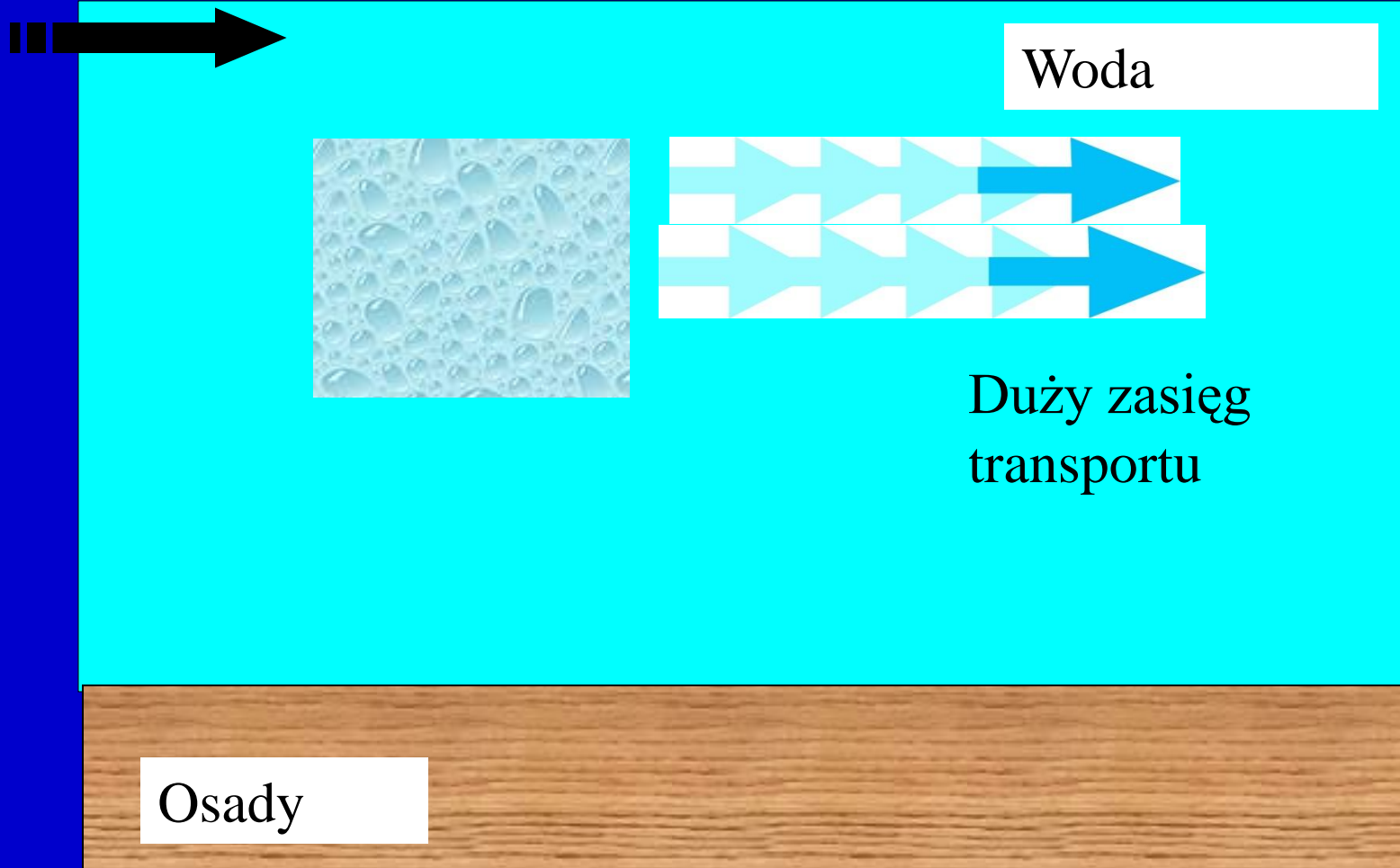
Formy of metali w wodzie



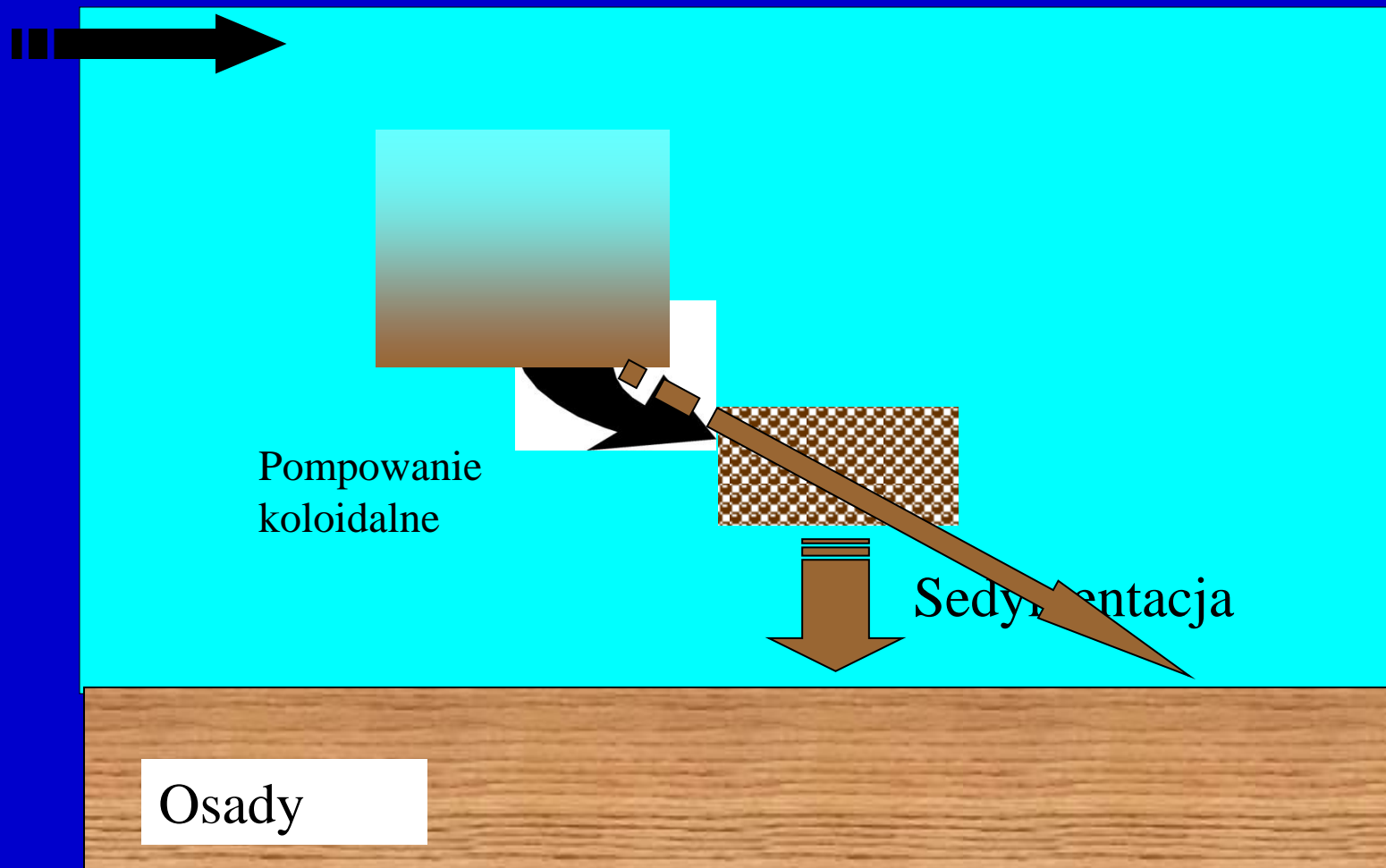
Transport metali



Transport metali



Transport metali



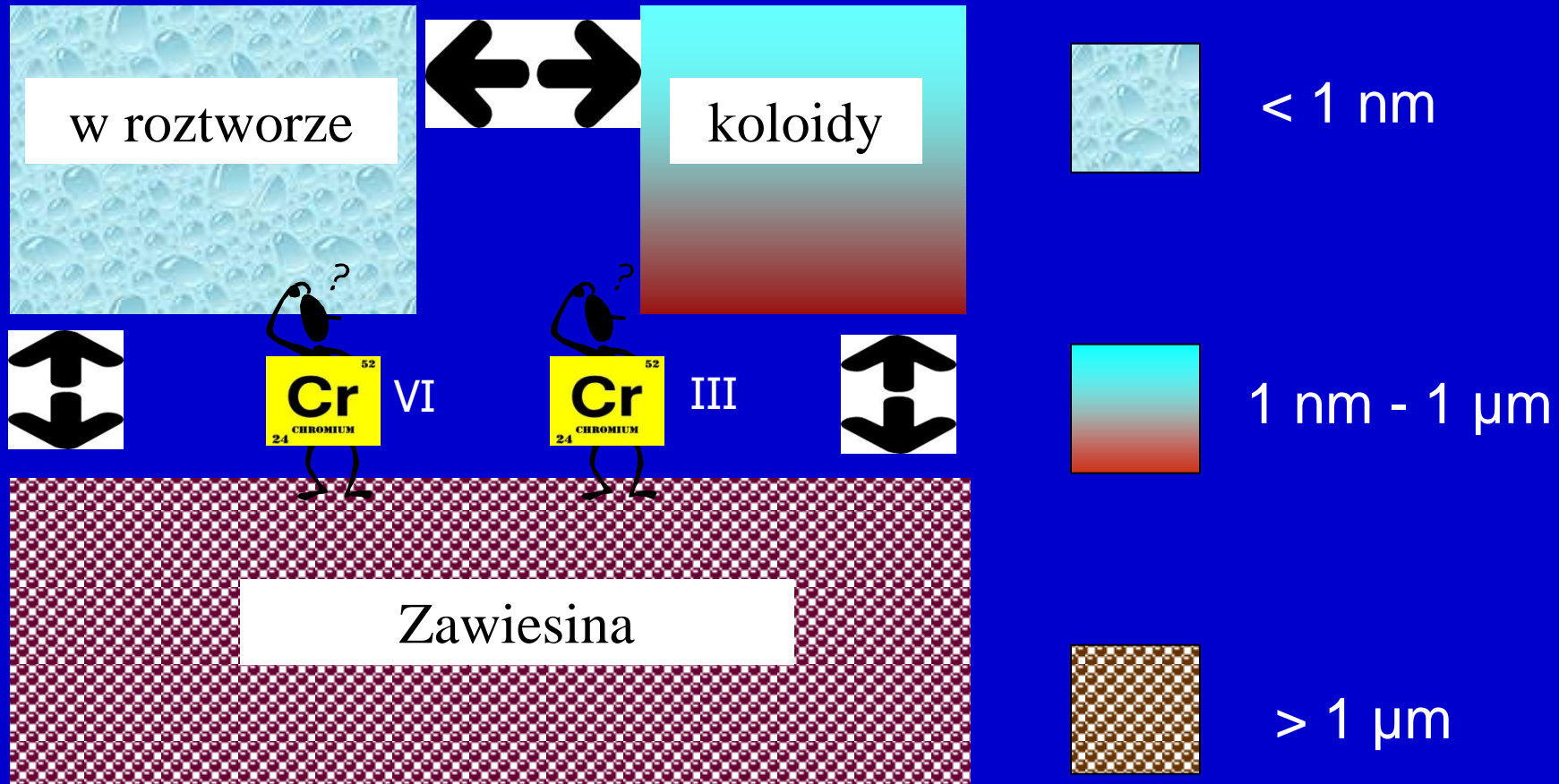
Formy of metali w wodzie

Zmienne warunki redoks wpływają bezpośrednio lub pośrednio na zachowanie się pewnych metali:

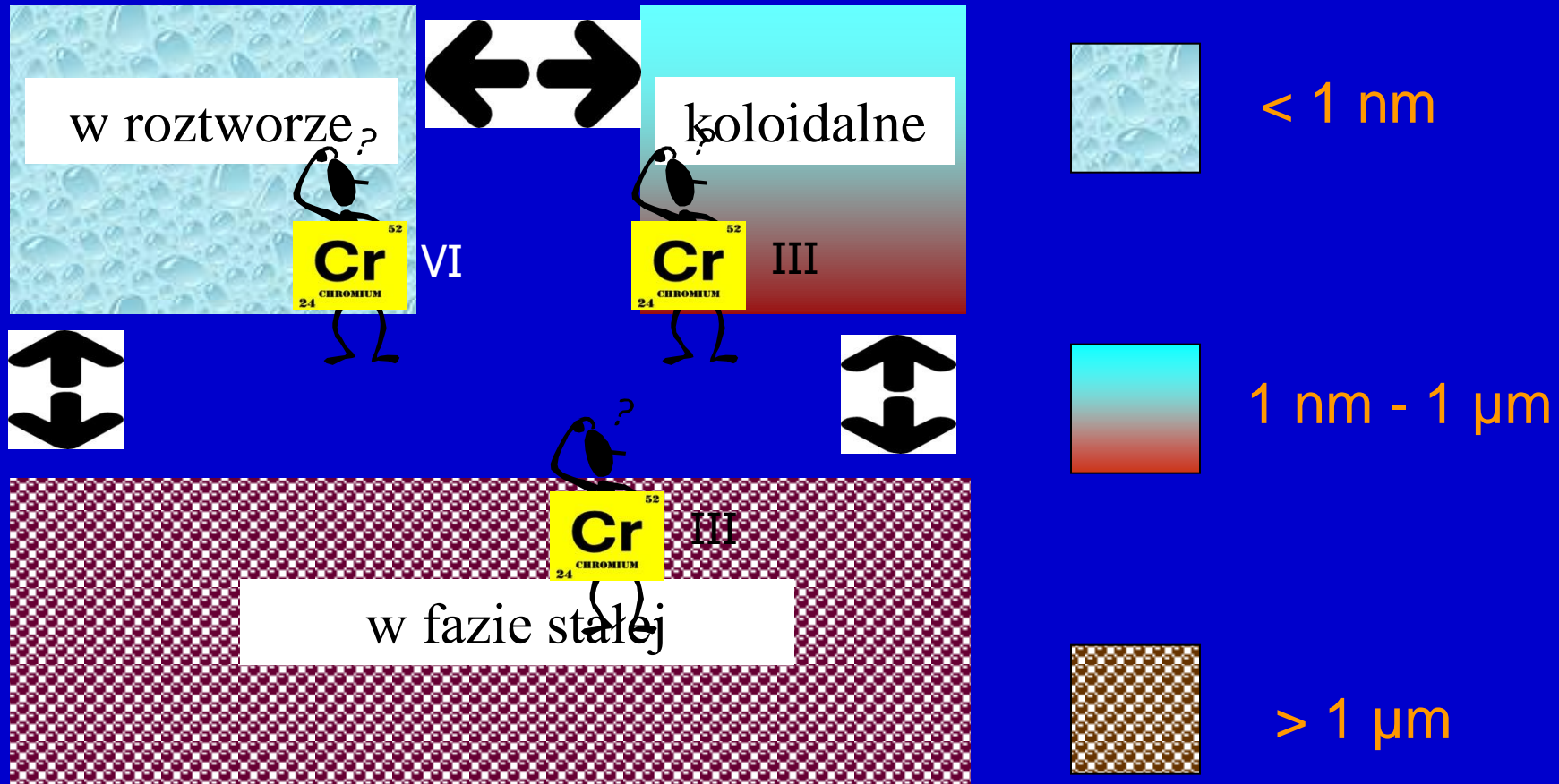
- Bezpośrednio na te, które przyjmują różne stopnie utlenienia (np Cr(III) – Cr(VI), As(III) – As(V), U(IV) – U(VI)).
- Pośrednio na te, które są związane ze składnikami reagującymi na warunki redoks (Fe, Mn).

Te cechy determinują zachowanie się metali w transporcie.

Formy metali w wodzie



Formy of metali w wodzie



Metale ciężkie są wciąż obecne



Hg

Rtęć



Cd

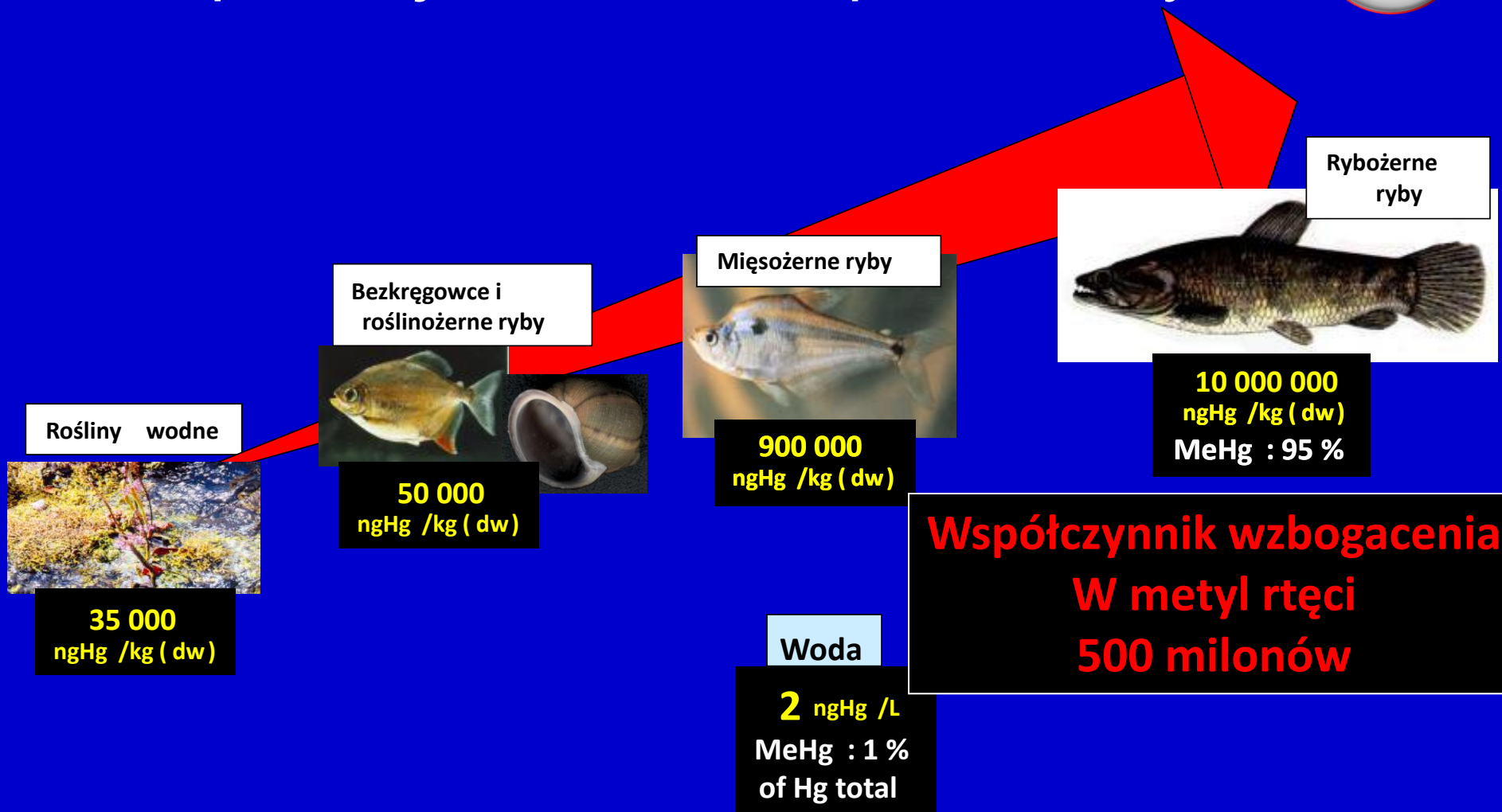
Kadm



Cr

Chrom

Bioamplifikacja w łańcuchu pokarmowym



Doza metylu rtęci: 100 g ryby = 500'000 L wody

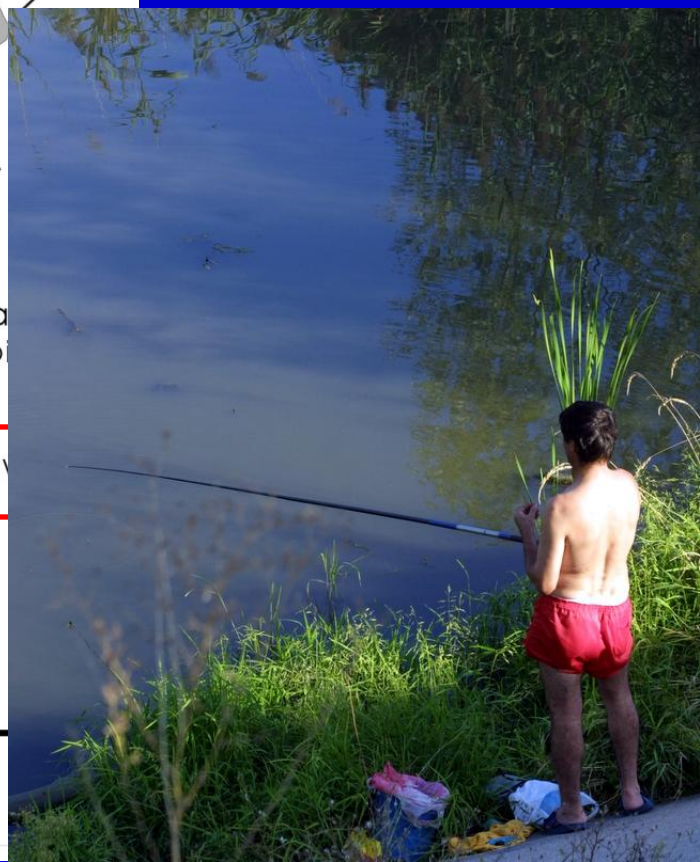
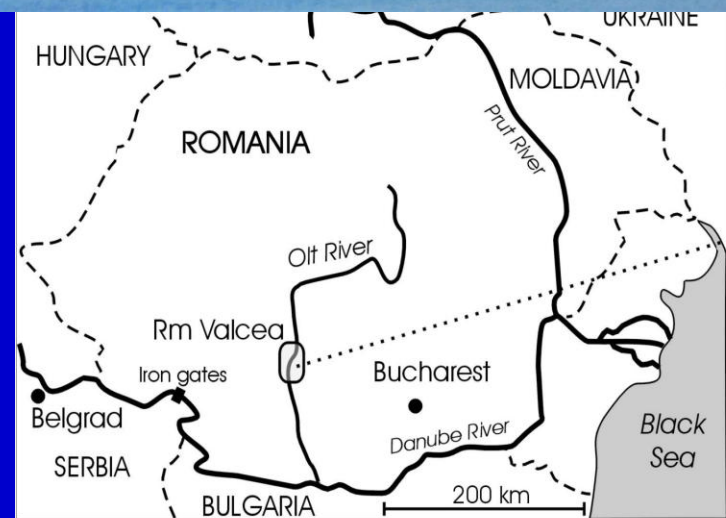
Zanieczyszczenie rtęcią w Rumuni



ESTROM project, 2005-2007



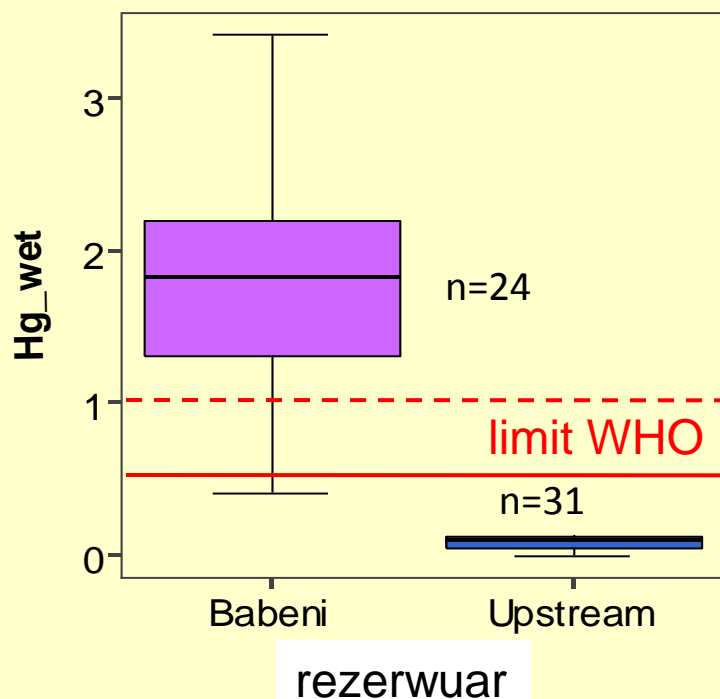
**Chlor-alkali
factory**



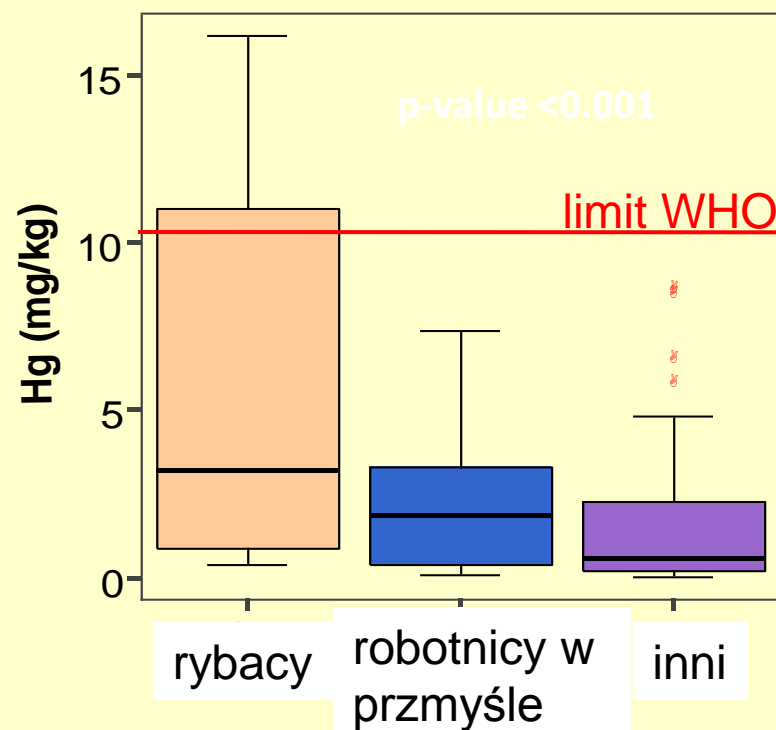
Zanieczyszczenie rtęcią w rezerwuarach rzeki Olt



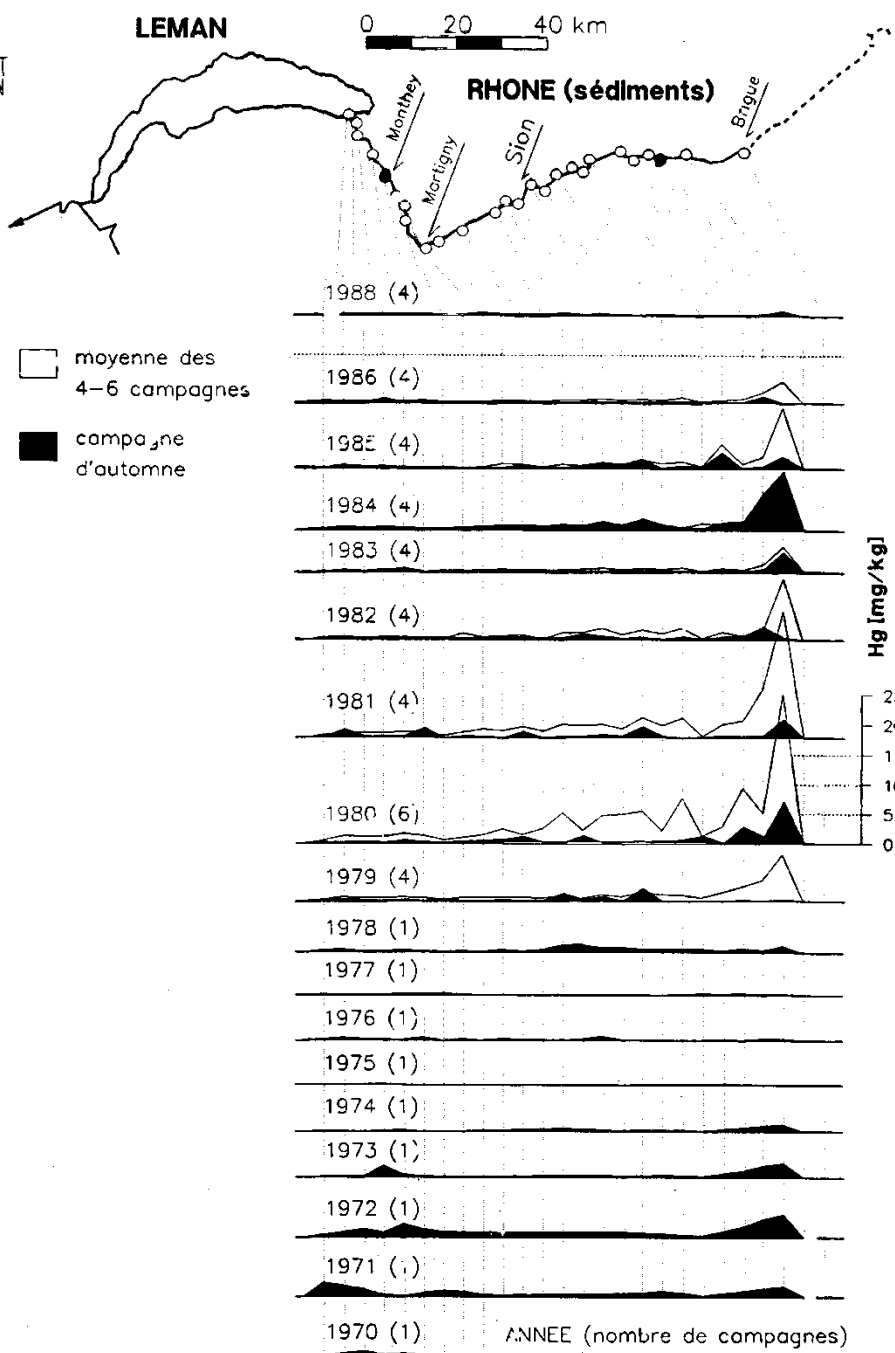
Rtęć w rybach in (mg/kg ś.w.)



Rtęć we włosach ludności



- Metale



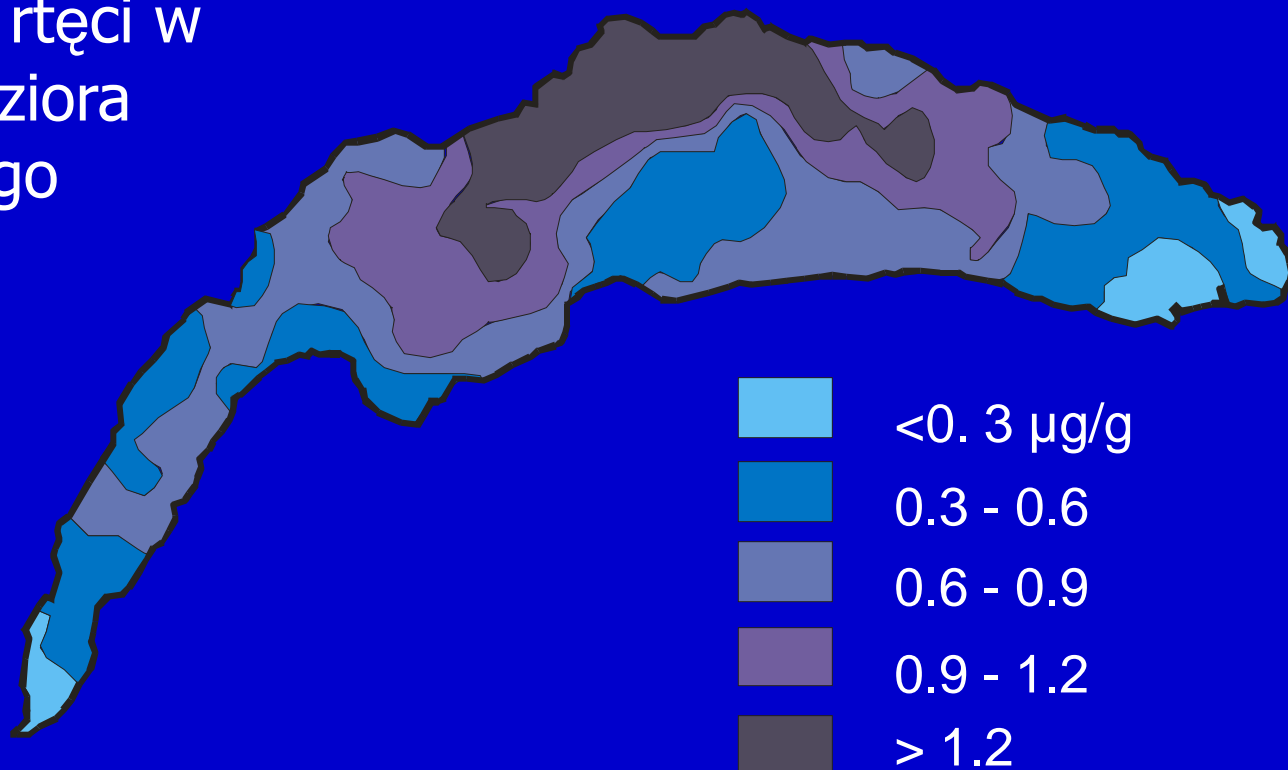
Metale w osadach

monitoring rtęci w czasie i w przestrzeni w Rodanie

Metale w osadach

Zawartość Hg w osadach w 1978

Przestrzenny
monitoring rtęci w
osadach Jeziora
Genewskiego



(d'après Arbouille et al. 1989)

Odtworzenie historii zanieczyszczenia metalami Jeziora Genewskiego na podstawie profili stężeń w datowanych osadach

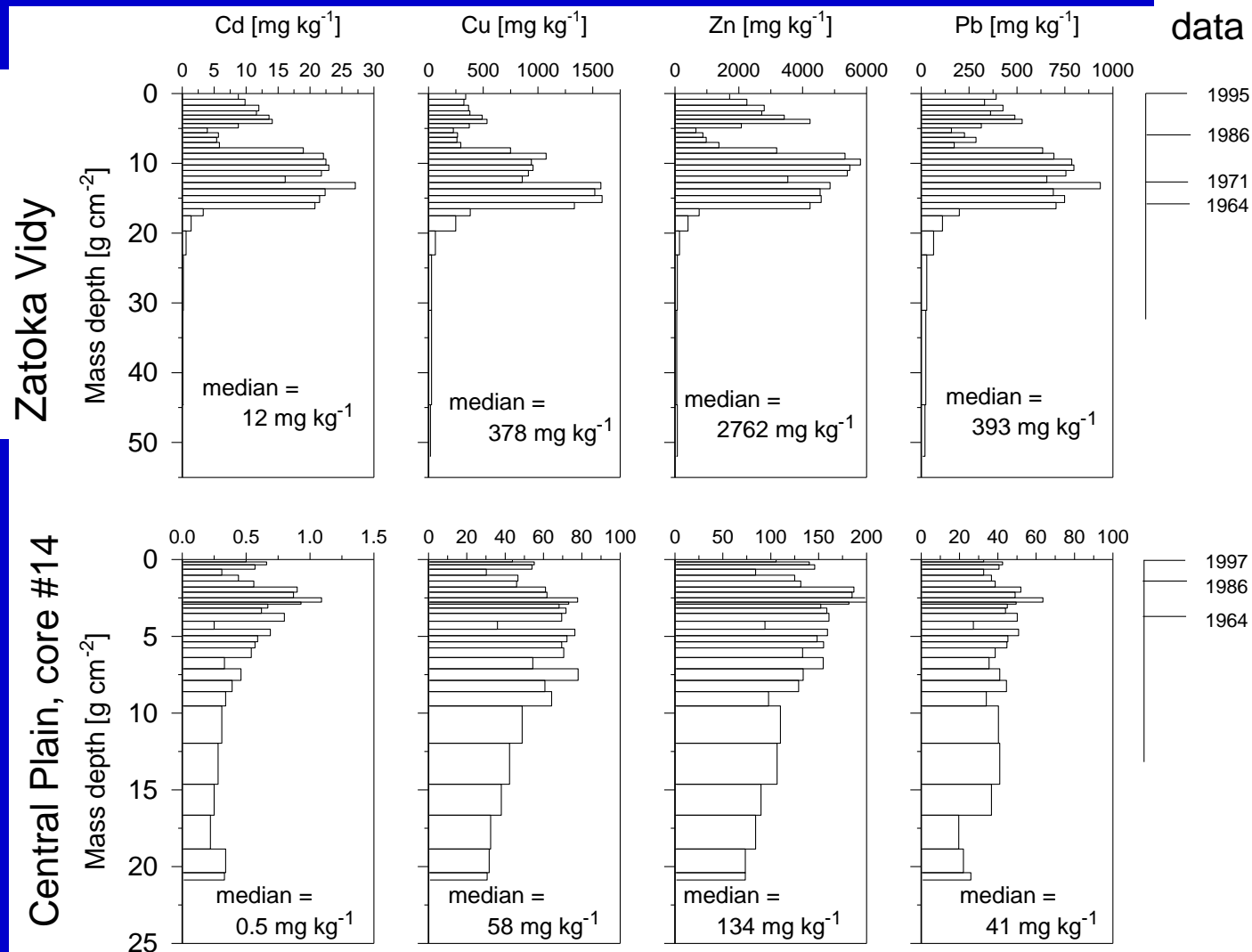
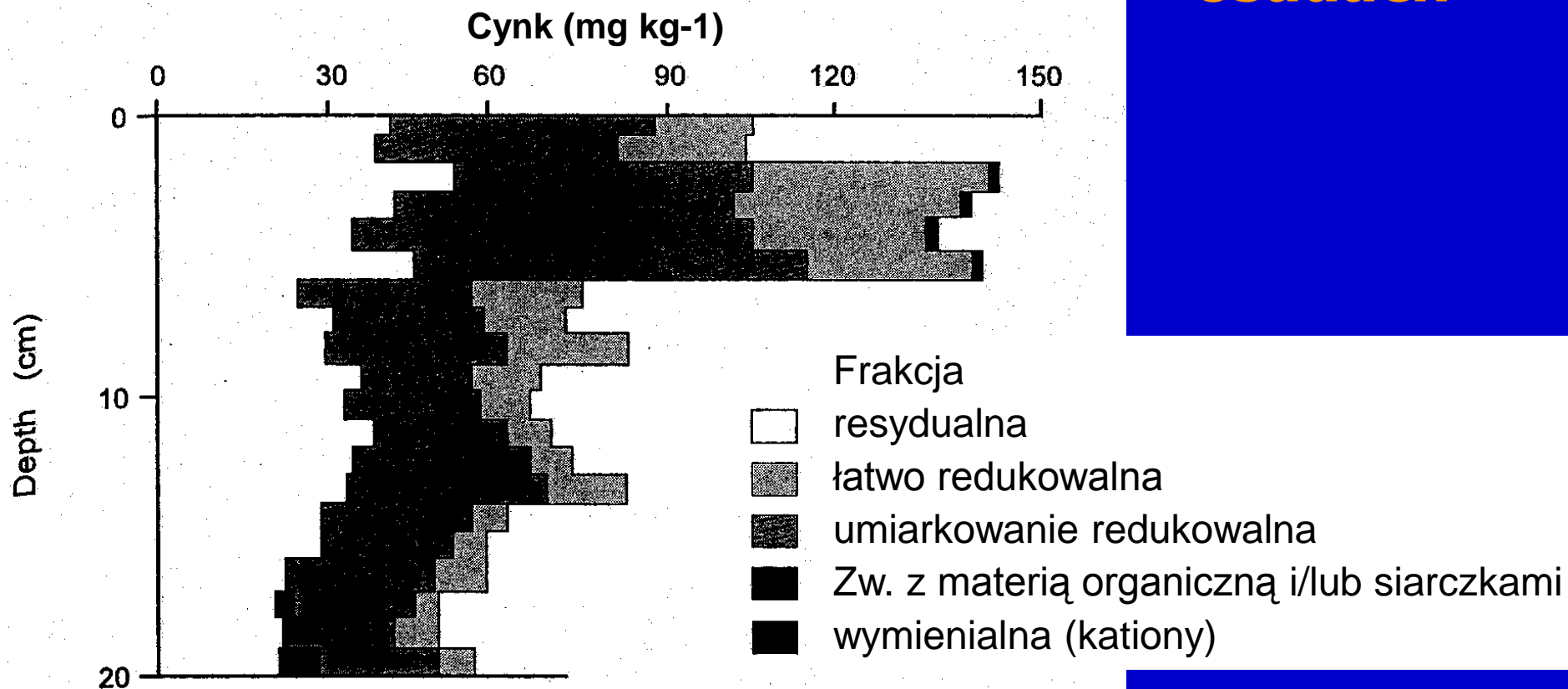


Figure 4

- Metale
- Metale

Ekstrakcja sekwencyjna metali z osadów

Metale w osadach



Profil cynku w osadzie z zakwaszonego jeziora w Norwegii
(wg Golterman, 1983)

Chrom z garbarni w Fezie (Maroko)



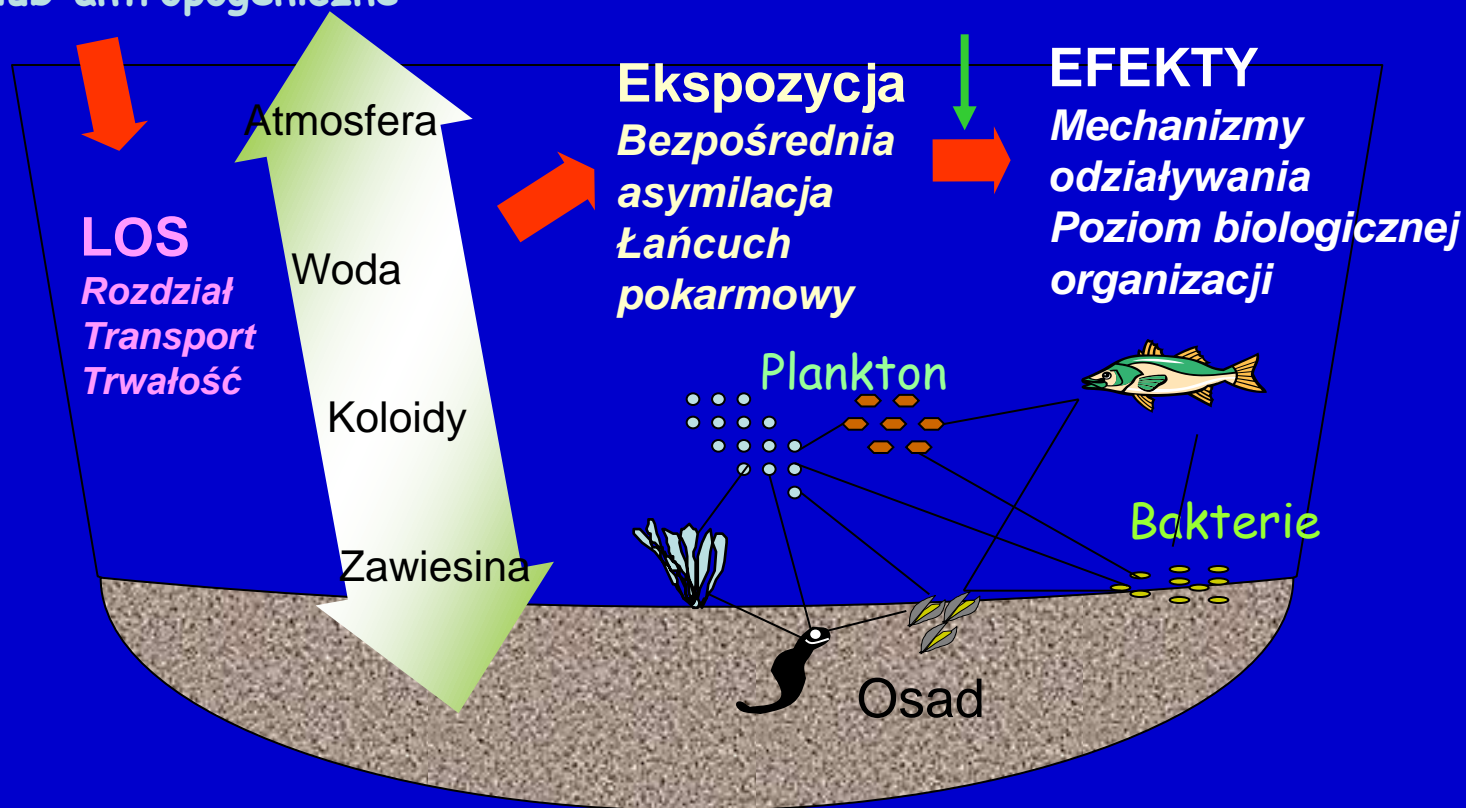
zaburzenie:

- Chemiczne lub fizyczne
- Naturalne lub antropogeniczne

Biodostępność i toksyczność

metali

Biodostępność



Biodostępność i toksyczność metali

zanieczyszczenia

Czynniki abiotyczne

pH, temp., zasolenie, twardość

Materia organiczna

Zawiesina

Inne...

Czynniki zanieczyszczenia

Specjacja chemiczna

Transformacje chemiczne

Stopień zanieczyszczenia

Odziaływania między
zanieczyszczeniami

Biodostępność

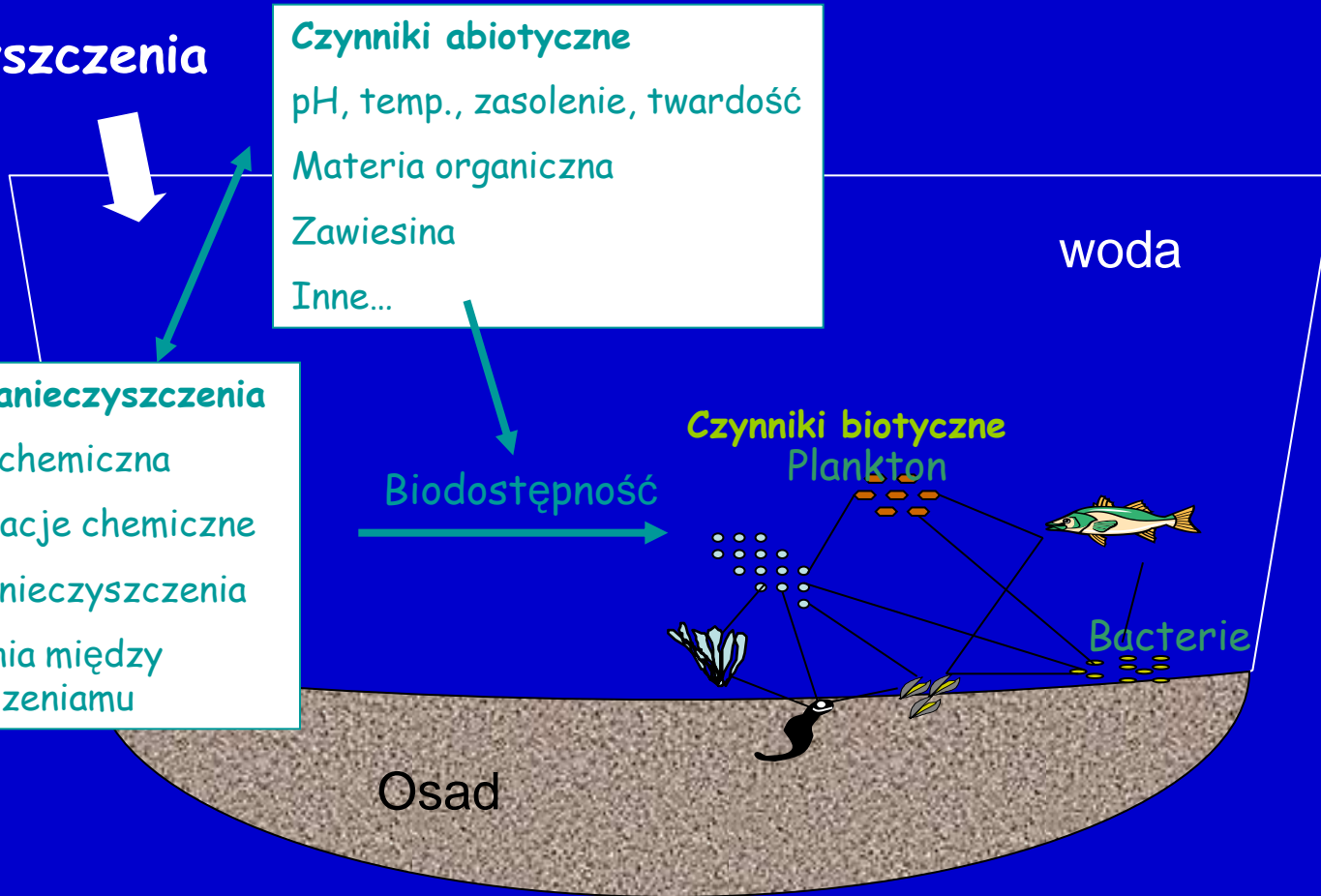
woda

Czynniki biotyczne

Plankton

Bakterie

Osad

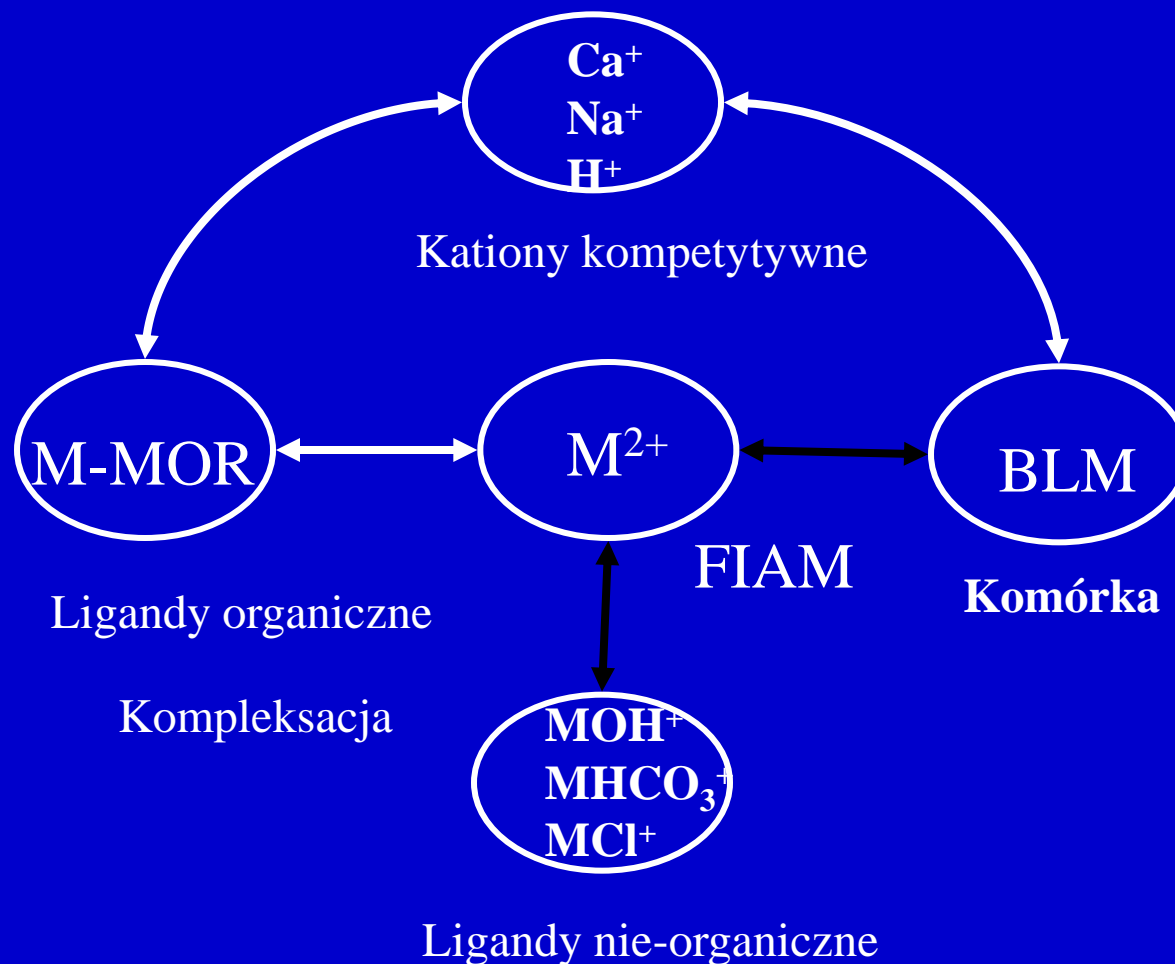


Metale

FIAM - Free Ion Activity Model
(Model wolnych jonów)

BML - Biotic Ligand Model (Model
ligand biologicznych)

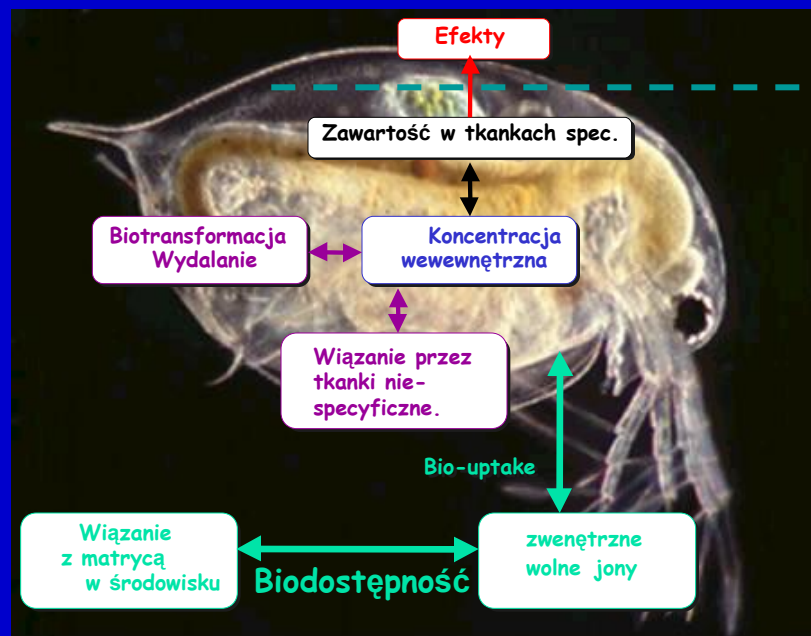
**Biodostępność
i toksyczność
metali**



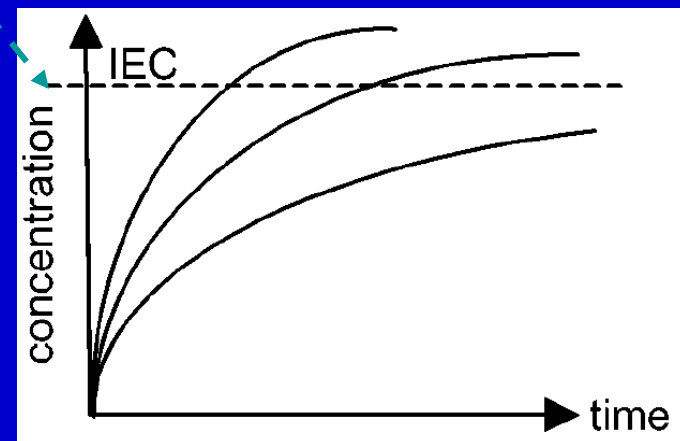
Biodostępność i toksyczność metali

- Metale

Metal akumulujący się w tkankach osiąga krytyczną wartość, po przekroczeniu której pojawiają się efekty biologiczne



Threshold = Internal Effect
Concentration IEC



Biodostępność i toksyczność metali

Metale	Niezbędne ^b		Korzystne ^c		Zbędne ^d
	Rośliny	Zwierzęta	Rośliny	Zwierzęta	
Glin (Al)					X ^e
Antymon (Sb)					X
Arsen (As)					X
Bar (Ba)					X
Beryl (Be)					X
Cadm (Cd)					X
Chrom (Cr)		X			
Cobalt (Co)		X	X		
Miedź (Cu)	X	X			
Ołów (Pb)					X
Mangan (Mn)	X	X			
Rtęć (Hg)					X

Biodostępność i toksyczność metali

- Metale

Metale	Niezbędne ^b		Korzystne ^c		Zbędne ^d
	Rośliny	Zwierzęta	Rośliny	Zwierzęta	
Molibden (Mo)	X	X			
Nikiel (Ni)	X	X			
Selen (Se)		X	X		
Srebro (Ag)					X
Strął (Sr)					X
Tal (Tl)					X
Wanad (V)				X	
Cynk (Zn)	X	X			

b Stwierdzono zapotrzebowanie dla zdrowia i podstawowych funkcji metabolicznych

c Niekonieczny dla zdrowia i podstawowych funkcji metabolicznych ale może mieć efekty pozytywne

d Nie stwierdzono zapotrzebowania dla funkcji metabolicznych i dla zdrowia

e Lane i Morel(2002) opisali biologiczne funkcje kadmu w okrzemkach oceanicznych

- Trwałe zanieczyszczenia organiczne

Trwałe zanieczyszczenia organiczne *Persistent organic pollutants (POPs)*

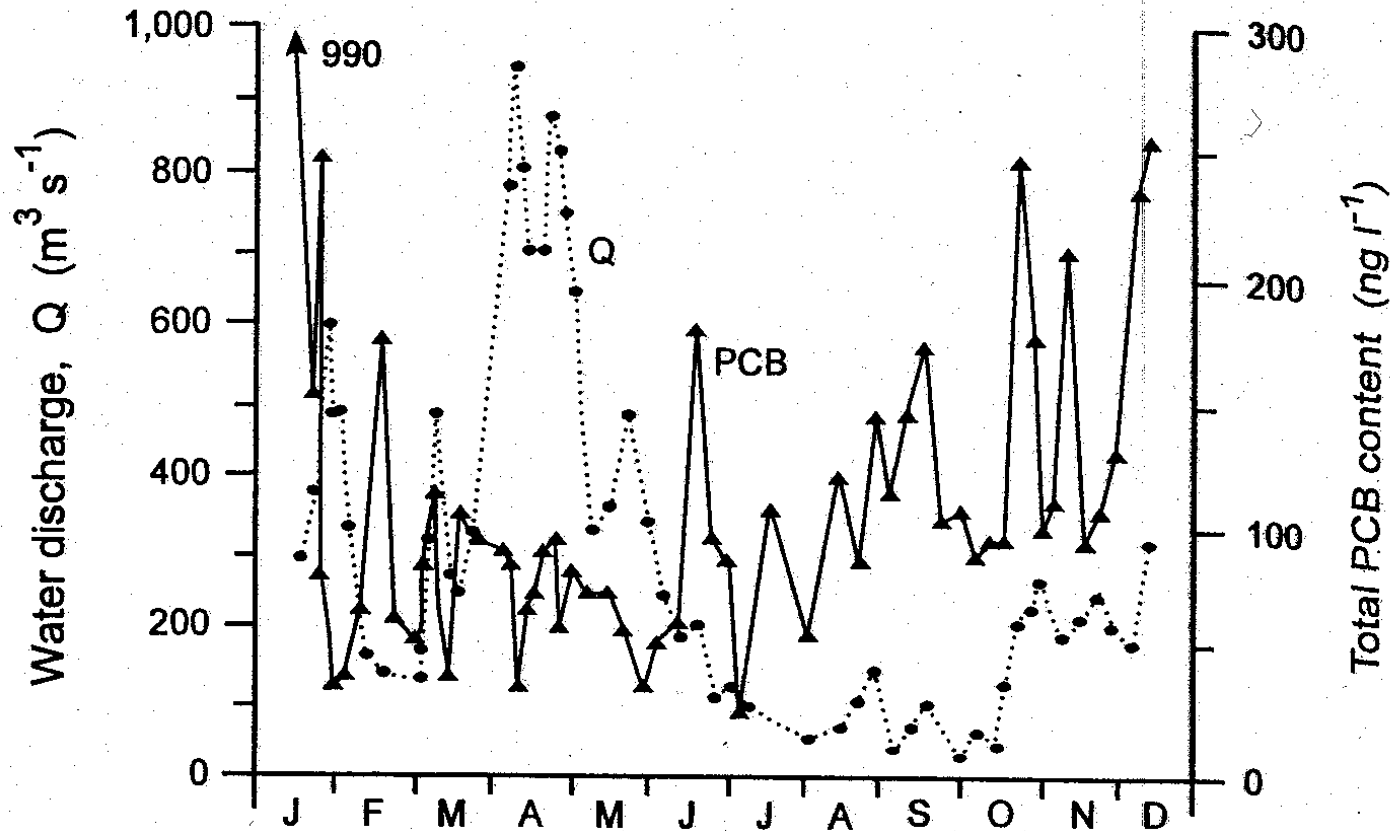
Monitoring POPs w zależności od celu pobierania wody

	Monitoring tła	Ecosystem i rybołówstwo	Woda pitna	Rekreacja i sport	Rolnictwo nawadnianie	Hodowla
Ropa i węglowodory		X	XX	XX	X	X
Rozpuszczalniki organiczne		X	XXX ¹			X
Fenole		X	XX			X
Pestycydy		XX	XX	X		X
Surfaktanty		X	X	X		X

1 – bardzo istotne w wodach podziemnych

- Trwałe zanieczyszczenia organiczne

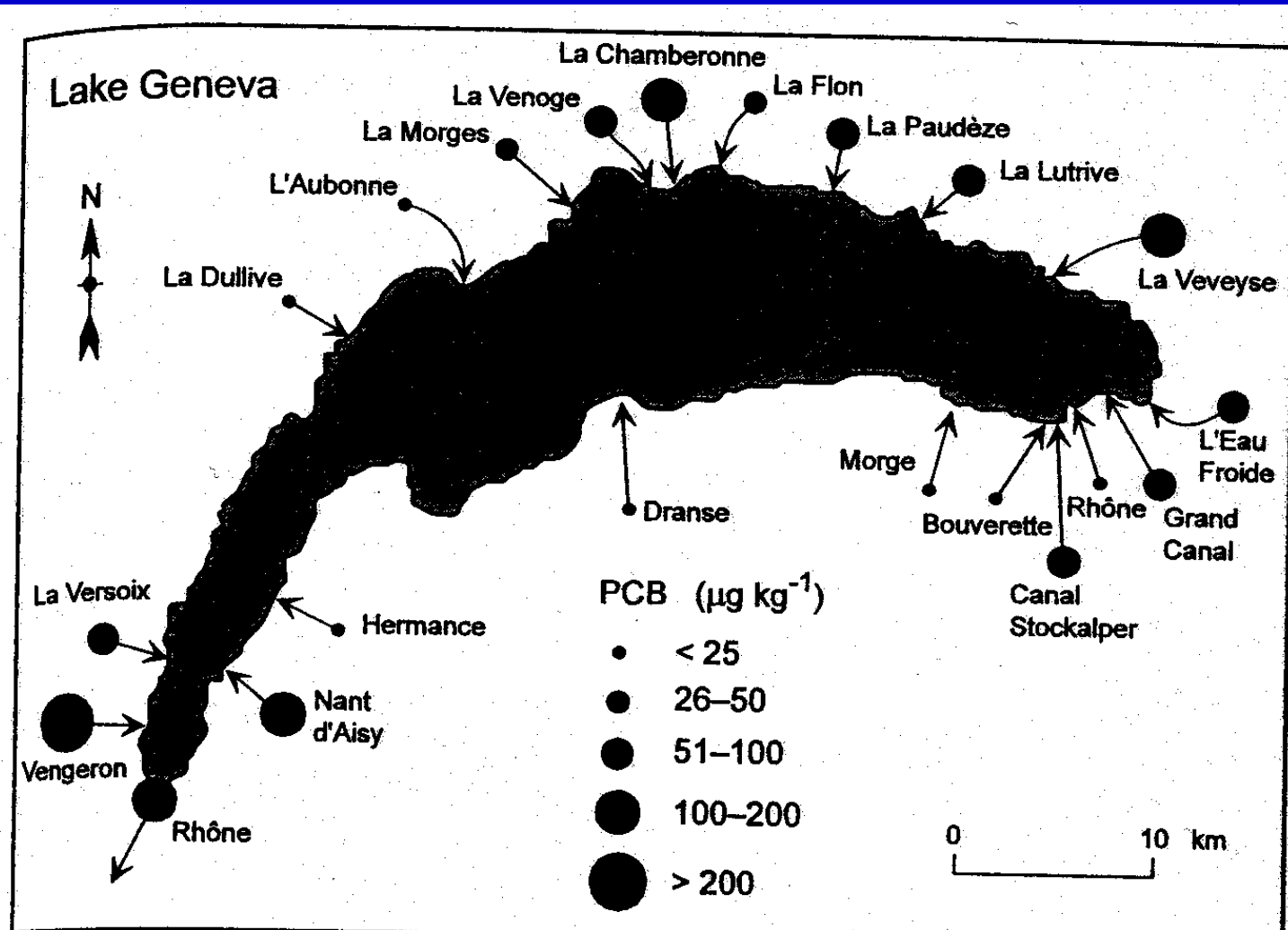
Trwałe zanieczyszczenia organiczne *Persistent organic pollutants (POPs)*



Przepływ (Q) i stężenie sumy PCB w niefiltrowanej wodzie
Sekwany w Paryżu (wg Chevreuil et al. 1988)

from the River Seine in Paris during 1986 (Based on Chevreuil et al., 1988)

•Metody monitoringu i oceny jakości



Monitoring PCBs w osadach dopływów Jeziora Genewskiego
(wg Corvi et al. 1986)

•Metody monitoringu i oceny jakości

Przykłady standardowych biotestów do monitoringu toksyczności

Organizm	Nazwa łacińska	Czas trwania biotestu	Mierzony efekt
Ryby	Salmo gairdnerii	4 dni	śmierć
Bezkęgowce	Daphnia magna	24 lub 48 godz.	unieruchomienie
	Tubifex tubifex	4 dni	zapotrzebowanie na tlen
Glony	Scenedesmus subspicatus	4 dni	tempo wzrostu
	Pseudokirchneriella subcapitata	3 dni	aktywność fotosyntezy
Bakterie	Pseudomonas putida	30 min.	zużycie tlenu
	Vibrio fischeri	5, 15 lub 30 min.	luminiscencja
Wyższe rośliny	Sinapsis alba	10 – 15 dni	wzrost
	Avena sativa	10 – 15 dni	wzrost

•Metody monitoringu i oceny jakości

„Triad approach“ - zastosowanie „trójcy“ w monitoringu :
metody chemiczna, ekotoksykologiczna i biologiczna

Zanieczysz- czenie <i>chemia</i>	Biotest <i>ekotoksy- kologia</i>	Zmiana w indeksach <i>biologia</i>	Możliwe konkluzje
+	+	+	Wyraźne wskazania na degradację przez zanieczyszczenia
-	-	-	Wyraźne wskazania na brak degradacji
+	-	-	Zanieczyszczenia nie są biodostępne
-	+	-	Nie mierzone chemikalia potencjalnie zagrażają
-	-	+	Degradacja nie jest spowodowana zanieczyszczeniami
+	+	-	Zanieczyszczenia toksyczne potencjalnie zagrażają
-	+	+	Nie mierzone zanieczyszczenia powodują degradację
+	-	+	Zanieczyszczenia nie są biodostępne albo degradacja nie jest spowodowana zanieczyszczeniami

Wyższość prewencji nad remediacją

Postęp społeczny:

- świadomość społeczna
- znajomość przedmiotu
- zmniejszenie biedy
- demokracja

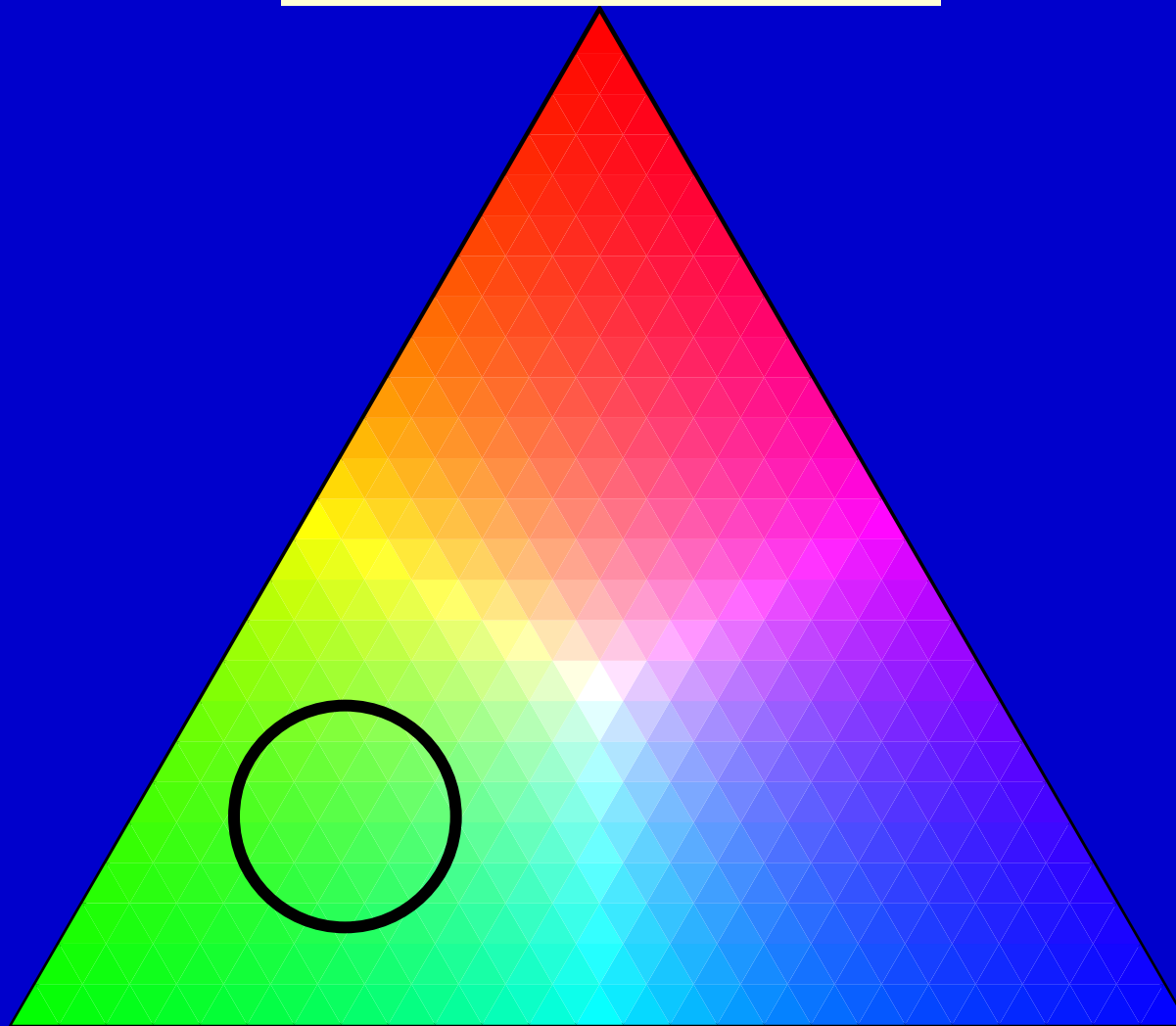
Postęp wiedzy:

- ekotoksykologia
- ocena ryzyka
- regionalne modele klimatyczne
- interdyscyplinarność

Postęp w zarządzaniu:

- monitoring
- przepływ informacji
- narzędzia ułatwiające decyzje
- kształcenie przez całe życie

Polityka/społeczeństwo



Nauka

Administracja/zarządzanie